



TELEPHONE: (703) 243-6333
CABLE: USALAW
INT'L TELEX: 64191
TELECOPIER: (703) 243-6410

LAW OFFICES
MILLEN, WHITE, ZELANO & BRANIGAN, P.C.
ARLINGTON COURTHOUSE PLAZA I
SUITE 1400
2200 CLARENDON BOULEVARD
ARLINGTON, VIRGINIA 22201



Atty's Docket No. PET-1866

Applicant(s) : **Slavik KASZTELAN et al.**

For : **CATALYSEUR CONTENANT UNE ZEOLITHE CHARGEE EN ELEMENT DU
GROUPES VIB ET/OU VIII ET SON UTILISATION EN HYDRORAFFINAGE ET
HYDROCRAQUAGE DE COUPES HYDROCARBONEES**

The Honorable Commissioner
of Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

SUBMISSION OF APPLICATION UNDER 37 C.F.R. §1.53(f) IN FRENCH

Sir:

Herewith is the above-identified application for Letters Patent including:

Applicant(s) Name(s) : Slavik KASZTELAN; Rueil Malmaison, France
Nathalie MARCHAL-GEORGE; Saint Genis Laval, France
Tivadar CSERI; COURBEVOIE, France
Pierre LEYRIT; Ruel Malmaison, France
Philippe DASCOTTE; Saint Gratien, France
Elisabeth ROSENBERG; Rueil Malmaison, France

Assignee (by unrecorded assignment) : INSTITUTE FRANCAIS DU PETROLE

Pages of Application: Specification (IN FRENCH)	-	23
Claims	-	3
Abstract	-	1
Sheets of Drawings	-	1

NO DECLARATION IS ATTACHED.


■ The benefit under 35 U.S.C. §119 is claimed of the filing date of:

FRENCH Application No. 99/08.180 filed June 25, 1999

■ A certified copy of the priority document(s) is attached.

Respectfully submitted,

MILLEN, WHITE, ZELANO & BRANIGAN, P.C.

By 
I. William Millen, Reg. No. 19,544
Representative Capacity

MILLEN, WHITE, ZELANO & BRANIGAN, P.C.
Arlington Courthouse Plaza I
2200 Clarendon Boulevard, Suite 1400
Arlington, Virginia 22201
(703) 812-5325 [direct dial]
Internet Address: millen@mwzb.com

Filed: June 26, 2000

IWM/tal:K:\PAT\PET\1866\Rule 53(f) Transmittal.wpd

00000000000000000000

P. 10

© 2000 Blackwell Science Ltd

L'invention concerne un catalyseur contenant au moins une matrice, au moins une zéolithe et au moins un élément hydro-deshydrogénant localisé au niveau de la matrice (déposé sur le catalyseur ou contenu dans la matrice), dans lequel la zéolithe contient dans son réseau poreux au moins un élément du groupe VIB et/ou du groupe VIII. Ledit élément hydro-deshydrogénant appartient de préférence au groupe VIB, et/ou au groupe VIII de la classification périodique. Le catalyseur contient au moins un élément promoteur (phosphore, bore, silicium). L'invention concerne également l'utilisation de ce catalyseur pour la transformation des coupes hydrocarbonées, en particulier l'hydroraffinage et l'hydrocraquage.

La présente invention concerne un catalyseur utilisable pour l'hydrosourage et d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées sous pression d'hydrogène, ledit catalyseur comprenant au moins une zéolithe, de préférence Y ou bêta, et au moins une matrice oxyde, la zéolithe contenant dans son réseau poreux au moins un métal du groupe VIB (groupe 6 selon la nouvelle notation de la classification périodique des éléments : Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996), de préférence le molybdène et le tungstène, et/ou au moins un métal du groupe VIII noble ou non noble (groupes 8, 9 et 10) de ladite classification, de préférence le cobalt, le nickel et le fer. La matrice oxyde contient au moins un métal hydro-deshydrogénant de préférence du groupe VIB, avantageusement le molybdène et le tungstène, et/ou au moins un métal du groupe VIII, avantageusement le cobalt, le nickel et le fer. Au moins un élément promoteur (phosphore, bore, silicium) est présent.

La présente invention concerne également les procédés de préparation du dit catalyseur, ainsi que son utilisation pour l'hydrocraquage de charges hydrocarbonées telles que les coupes pétrolières et les coupes issues du charbon contenant du soufre et de l'azote sous la forme de composés organiques, les dites charges contenant éventuellement des métaux et/ou de l'oxygène.

L'hydrocraquage conventionnel de coupes pétrolières est un procédé très important du raffinage qui permet de produire, à partir de charges hydrocarbonées lourdes excédentaires des fractions plus légères telles que essences, kérosènes et gazoles légers que recherche le raffineur pour adapter sa production à la structure de la demande. Par rapport au craquage catalytique, l'intérêt de l'hydrocraquage catalytique est de fournir plus sélectivement des distillats moyens, kérosènes et gazoles, de très bonne qualité.

Les catalyseurs utilisés en hydrocraquage conventionnel sont tous du type bifonctionnels associant une fonction acide à une fonction hydrogénante. La fonction acide est généralement apportée par des supports de type aluminosilicates cristallisés appelés zéolithes. La fonction hydrogénante est apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, tels que fer, cobalt, nickel, ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium et platine, soit par une

association d'au moins un métal du groupe VI de la classification périodique tels que chrome, molybdène et tungstène et au moins un métal du groupe VIII en général non noble tels que le Co, Ni et Fe.

Les supports de type zéolithe par exemple de type Y ou encore bêta pure ou désaluminée, ont une très forte acidité. Ces supports assurent donc la fonction acide des catalyseurs d'hydrocraquage. Ces systèmes sont actifs et les produits formés sont de bonne qualité. L'inconvénient de ces systèmes catalytiques à base de zéolithe est une dégradation de la sélectivité en distillats moyens (gazole + kérosène) lorsque l'on augmente la quantité de zéolithe. Ceci limite donc la quantité de zéolithe qui peut être employée dans le catalyseur et donc le niveau d'activité que l'on peut atteindre tout en gardant une bonne sélectivité en distillats moyens.

La demanderesse a découvert que pour obtenir un catalyseur d'hydrocraquage ayant une forte activité et une bonne sélectivité en distillats moyens, il est avantageux d'amener un élément promoteur et d'introduire dans le réseau poreux de la zéolithe une phase hydrogénante qui vient ainsi renforcer la phase hydro-deshydrogénante présente sur la matrice oxyde, et il est également avantageux d'utiliser une grande quantité de zéolithe. La fonction hydrogénante introduite dans la zéolithe est assurée par au moins un métal ou composé de métal du groupe VI et/ou au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII. On peut avantageusement utiliser une combinaison de métaux du groupe VI et/ou une combinaison de métaux du groupe VIII.

Plus précisément, l'invention concerne un catalyseur contenant au moins une matrice, au moins une zéolithe et au moins un élément hydro-deshydrogénant localisé au niveau de la matrice (c'est à dire déposé sur le catalyseur ou contenu dans la matrice), catalyseur dans lequel la zéolithe contient dans son réseau poreux au moins un élément du groupe VIB et/ou du groupe VIII, le catalyseur contenant en outre au moins un élément promoteur choisi dans le groupe formé par le bore, le silicium et le phosphore.

Le catalyseur de la présente invention renferme généralement en % poids par rapport à la masse totale du catalyseur :

- 0,1 à 99%, ou 0,1-98,7 %, ou encore de 0,1 à 95% et de préférence de 0,1-90 %, voire 0,1-85 %, d'au moins d'une zéolithe, de préférence une zéolithe Y ou une zéolithe bêta, avantageusement la teneur en zéolithe est d'au moins 5 % pds, de préférence d'au moins 15 %, voire au moins 20%,

5 - 1 à 99,7 %, ou 1 à 98,8%, de préférence de 10 à 98% et de manière encore plus préférée de 15 à 95% d'au moins une matrice oxyde amorphe, de préférence une alumine, une silice ou une silice-alumine,

- au moins l'un des éléments des groupes VIB et/ou VIII à raison de :

10 • 0,1 à 40%, de préférence de 3 à 45% et de manière encore plus préférée de 5 à 30% de métaux du groupe VIB (exprimé en % d'oxyde),

• 0,1 à 30%, de préférence de 0,1 à 25% et de manière encore plus préférée de 0,1 à 20% de métaux du groupe VIII (exprimé en % d'oxyde),

15 - au plus 20%, ou encore 0,1-20 %, de préférence de 0 à 15% et de manière encore plus préférée de 0 à 10% (exprimé en % d'oxyde), d'au moins un élément promoteur choisi dans le groupe formé par le bore, le phosphore, le silicium (non compris le silicium contenu dans la zéolithe),

- et éventuellement 0-20 %, de préférence 0,1-15 %, ou encore 0,1-10 % d'au moins un élément choisi dans le groupe VII A, de préférence le fluor,

20 catalyseur dans lequel la zéolithe contient dans son système poreux au moins un des éléments des groupes VIB et VIII à raison de (en % poids dans le catalyseur) :

- 0,1 à 10%, de préférence de 0,1 à 5% et de manière encore plus préférée de 0,1 à 3% en poids d'oxyde d'au moins un métal du groupe VIB,

- 0,1 à 10%, de préférence de 0 à 7% et de manière encore plus préférée de 0 à 5% en poids d'oxyde d'au moins un métal du groupe VIII.

25

Le métal du groupe VIB contenu dans le réseau poreux de la zéolithe peut être le même ou différent de celui contenu dans la matrice. De la même manière le métal du groupe VIII contenu dans la zéolithe peut être le même ou différent de celui contenu dans la matrice.

30

La mise en évidence de la présence de la phase hydrogénante dans le réseau poreux de la zéolithe peut être effectuée par diverses méthodes connues de l'homme du métier telles que par exemple la microsonde électronique et la microscopie

électronique à transmission équipée d'un spectromètre à dispersion d'énergie X avec détecteur permettant l'identification et la quantification des éléments présents dans les cristaux de la zéolithe et dans la matrice oxyde.

Un catalyseur préféré comprend au moins un élément du GVIB dans la zéolithe, au moins un élément du GVIII au niveau de la matrice et au moins un élément promoteur (i.e. localisé principalement au niveau de la matrice et déposé sur la matrice).

Le catalyseur de la présente invention présente une activité en hydrocraquage des coupes hydrocarbonées très élevée et une sélectivité plus importante que les formules catalytiques connues dans l'art antérieur. Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, il semble que cette activité particulièrement élevée des catalyseurs de la présente invention est due à la présence conjointe d'une fonction hydrogénante sur la matrice et d'une fonction hydrogénante particulière au sein du réseau poreux de la zéolithe, en combinaison avec la présence d'un élément promoteur.

Plus précisément, une méthode de préparation comprend les étapes suivantes :

- a) introduction dans la zéolithe d'au moins un élément du groupe VIB et/ou du groupe VIII
- b) mélange avec la matrice et mise en forme pour obtenir le support;
- c) introduction d'au moins un élément promoteur par imprégnation et introduction d'au moins un élément hydro-deshydrogénant dans la matrice ou sur le support par l'une au moins des méthodes suivantes :
 - addition d'au moins un composé dudit élément lors de la mise en forme de façon à introduire au moins une partie dudit élément,
 - imprégnation du support avec au moins un composé dudit élément;
 - d) séchage et calcination du produit final obtenu et éventuellement séchage et/ou calcination des produits obtenus à l'issue des étapes a) ou b) ou après une imprégnation.

Le catalyseur de la présente invention peut être préparé par toutes les méthodes bien connues de l'homme du métier.

L'élément promoteur est principalement localisé sur la matrice. Ainsi l'élément promoteur silicium sous forme amorphe et localisé principalement sur la matrice.

Le silicium introduit principalement localisé sur la matrice du support peut être caractérisé par des techniques telles que la microsonde de Castaing (profil de répartition des divers éléments), la microscopie électronique par transmission couplée à une analyse X des composants du catalyseurs, ou bien encore par l'établissement d'une cartographie de répartition des éléments présents dans le catalyseur par microsonde électronique. Ces analyses locales vont fournir la localisation des divers éléments, en particulier la localisation de la silice amorphe sur la matrice due à l'introduction du silicium. La localisation du silicium de la charpente de la zéolithe est aussi révélée. Par ailleurs, une estimation quantitative des teneurs locales en silicium et autres éléments peut-être effectuée.

D'autre part, la RMN du solide du ^{29}Si à rotation à l'angle magique est une technique qui permet de détecter la présence de silice amorphe introduite dans le catalyseur selon le mode opératoire décrit dans la présente invention.

Avantageusement, le catalyseur de la présente invention est préparé selon les trois étapes suivantes :

a) introduction d'au moins un métal du groupe VIB et/ou d'au moins un métal du groupe VIII dans la zéolithe suivie éventuellement d'un séchage et d'une calcination ou d'une calcination sans séchage préalable. Le séchage peut s'effectuer à une température comprise entre 60 et 250°C et la calcination à une température de 250 à 800°C.

b) mise en forme du mélange de la zéolithe contenant le métal du groupe VIB et/ou le métal du groupe VIII obtenue à l'étape a) avec la matrice oxyde pour obtenir le support. Une des méthodes préférées de mise en forme dans la présente invention consiste à malaxer la zéolithe dans un gel humide d'alumine pendant quelques dizaines de minutes, puis à passer la pâte ainsi obtenue à travers une filière pour former des extrudés de diamètre compris de préférence entre 0,4 et 8 mm.

L'introduction des éléments du groupe VIB et/ou VIII, non compris dans la zéolithe, peut avoir lieu éventuellement à cette étape par addition d'au moins un composé dudit élément, de façon à introduire au moins une partie dudit élément. Cette introduction peut être accompagnée de celle de phosphore, bore, et/ou silicium et

éventuellement de celle de l'élément du groupe VIIA (fluor par exemple). Le solide mis en forme est alors éventuellement séché à une température comprise entre 60 et 250°C et calciné à une température de 250 à 800°C.

- 5 c) introduction des éléments du groupe VIB et/ou VIII, élément promoteur (tel que le phosphore), éventuel élément du GVIIA, par dépôt sur le support (calciné ou séché et de préférence calciné) obtenu à l'étape b) lorsqu'ils n'ont pas été introduits en totalité lors de l'étape b). Une méthode de dépôt bien connue de l'homme de métier est l'imprégnation du support par une solution contenant les éléments du groupe VIB et/ou VIII, et élément promoteur (par exemple le phosphore). Le dépôt est ensuite
- 10 éventuellement suivi d'un séchage à une température comprise entre 60 et 250°C et éventuellement d'une calcination à une température comprise 250 à 800°C.

- 15 La matrice oxyde est habituellement choisie dans le groupe formé par les alumines de transition, les silices et les silices-alumines et leurs mélanges. On préfère utiliser des matrices contenant de l'alumine, sous toutes ses formes connues de l'homme du métier, par exemple l'alumine gamma.

- 20 La source de zéolithe préférée est la zéolithe Y ou encore la zéolithe bêta sous toutes leurs formes. La zéolithe peut être sous la forme hydrogène soit être au moins partiellement échangée avec des cations métalliques, par exemple à l'aide de cations des métaux alcalino-terreux et/ou des cations de métaux de terres rares de numéro atomique 57 à 71 inclus. La zéolithe peut-être au moins en partie (i.e. plus ou moins) désaluminée comme il est bien connu de l'homme du métier.

- 25 Les sources d'élément du groupe VIB qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, parmi les sources de molybdène et de tungstène on utilise de préférence les oxydes et les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium et le métatungstate d'ammonium.

Les sources d'élément du groupe VIII qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, on utilisera les nitrates, les sulfates, les halogénures.

La source de phosphore préférée est l'acide orthophosphorique H_3PO_4 , mais ses sels et esters comme les phosphates d'ammonium conviennent également. L'acide

phosphomolybdique et ses sels, l'acide phosphotungstique et ses sels peuvent également être avantageusement employés. Le phosphore peut par exemple être introduit sous la forme d'un mélange d'acide phosphorique et un composé organique basique contenant de l'azote tels que l'ammoniac, les amines primaires et secondaires, les amines cycliques, les composés de la famille de la pyridine et des quinoléines et les composés de la famille du pyrrole.

De nombreuses sources de silicium peuvent être employées. Ainsi, on peut utiliser l'orthosilicate d'éthyle $\text{Si}(\text{OEt})_4$, les siloxanes, les polysiloxanes, les silicones, les émulsions de silicone, les silicates d'halogénures comme le fluorosilicate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2 \text{SiF}_6$ ou le fluorosilicate de sodium Na_2SiF_6 . L'acide silicomolybdique et ses sels, l'acide silicotungstique et ses sels peuvent également être avantageusement employés. Le silicium peut être ajouté par exemple par imprégnation de silicate d'éthyle en solution dans un mélange eau/alcool. Le silicium peut être ajouté par exemple par imprégnation d'un composé du silicium de type silicone mis en suspension dans l'eau.

La source de bore peut être l'acide borique, de préférence l'acide orthoborique H_3BO_3 , le baborate ou le pentaborate d'ammonium, l'oxyde de bore, les esters boriques. Le bore peut par exemple être introduit sous la forme d'un mélange d'acide borique, d'eau oxygénée et un composé organique basique contenant de l'azote tels que l'ammoniaque, les amines primaires et secondaires, les amines cycliques, les composés de la famille de la pyridine et des quinoléines et les composés de la famille du pyrrole. Le bore peut être introduit par exemple par une solution d'acide borique dans un mélange eau/alcool.

Les sources d'éléments du groupe VIIA qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, les anions fluorures peuvent être introduits sous forme d'acide fluorhydrique ou de ses sels. Ces sels sont formés avec des métaux alcalins, l'ammonium ou un composé organique. Dans ce dernier cas, le sel est avantageusement formé dans le mélange réactionnel par réaction entre le composé organique et l'acide fluorhydrique. Il est également possible d'utiliser des composés hydrolysables pouvant libérer des anions fluorures dans l'eau, comme le fluorosilicate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, le tétrafluorure de silicium SiF_4 ou de sodium Na_2SiF_6 . Le fluor peut être introduit par exemple par imprégnation d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique ou de fluorure d'ammonium.

La fonction hydrogénante relative à la matrice telle qu'elle a été définie précédemment peut donc être introduite dans le catalyseur à divers niveaux de la préparation et de diverses manières. Elle peut être introduite en partie seulement (cas, par exemple, des associations d'oxydes de métaux des groupes VI et VIII) ou en totalité au moment du malaxage de la source d'alumine et de zéolithe à l'étape b) le reste des élément(s) hydrogénant(s) étant alors introduit après malaxage, et plus généralement après calcination. De façon préférée, le métal du groupe VIII est introduit simultanément ou après le métal du groupe VI, quel que soit le mode d'introduction.

La fonction hydrogénante peut être également introduite par une ou plusieurs opérations d'échange ionique sur le support calciné (zéolithe dispersée dans la matrice alumine), à l'aide de solutions contenant les sels précurseurs des métaux choisis lorsque ceux-ci appartiennent au groupe VIII. La fonction hydrogénante (groupe VIII) se localise alors à la fois dans le réseau poreux de la zéolithe et sur la matrice. Dans ce cas là, il peut être envisagé de limiter la quantité de métal du groupe VIII introduit dans la zéolithe avant sa mise en forme, voire même supprimer cette étape.

Dans ce cas là, le catalyseur est préparé par :

- a) éventuelle introduction dans la zéolithe d'au moins une partie d'au moins un éléments du groupe VIII,
- b) mélange avec la matrice et mise en forme et calcination pour obtenir le support calciné,
- c) échange ionique sur le support calciné avec une solution d'au moins un composé du groupe VIII, et introduction d'au moins un élément promoteur par imprégnation,
- d) séchage et calcination du produit final obtenu et éventuellement séchage et/ou calcination des produits obtenus à l'issue de l'étape a).

La fonction hydrogénante relative à la matrice peut être aussi introduite par une ou plusieurs opérations d'imprégnation du support mis en forme et calciné, par une solution des précurseurs des oxydes des métaux des groupes VIII lorsque les précurseurs des oxydes des métaux du groupe VI ont été préalablement introduits au moment du malaxage du support.

La fonction hydrogénante peut enfin être introduite par une ou plusieurs opérations d'imprégnation du support calciné constitué de la zéolithe et de la matrice alumine éventuellement dopée par P, par des solutions contenant les précurseurs des oxydes de métaux des groupes VI et/ou VIII, les précurseurs des oxydes de métaux de
 5 groupe VIII étant de préférence introduits après ceux du groupe VI ou en même temps que ces derniers.

Dans le cas où les éléments sont introduits en plusieurs imprégnations des sels précurseurs correspondants, une étape de calcination intermédiaire du catalyseur devra être effectuée à une température comprise entre 250 et 600 °C.

10 L'introduction du phosphore, du bore et/ou du silicium dans le catalyseur peut être réalisée à divers niveaux de la préparation et de diverses manières. Une méthode préférée selon l'invention consiste à préparer une solution aqueuse d'au moins un élément du groupe VI et/ou d'au moins un élément du groupe VIII et d'un composé du phosphore, du bore et/ou du silicium et à procéder à une imprégnation dite à sec,
 15 dans laquelle on remplit le volume des pores du précurseur par la solution.

L'imprégnation du molybdène et/ou du tungstène peut être facilitée par ajout d'acide phosphorique dans les solutions, ce qui permet d'introduire aussi le phosphore de façon à promouvoir l'activité catalytique. D'autres composés du phosphore peuvent être utilisés comme il est bien connu de l'homme du métier.

20 Le phosphore, le bore et/ou le silicium peut être introduit par une ou plusieurs opérations d'imprégnation avec excès de solution sur le précurseur calciné.

Une méthode préférée consiste à déposer, par exemple par imprégnation, le ou les éléments promoteurs choisis, par exemple le couple bore-silicium, sur le précurseur calciné ou non, de préférence calciné. Pour cela on prépare une solution aqueuse d'au
 25 moins un sel de bore tel que le biborate d'ammonium ou le pentaborate d'ammonium en milieu alcalin et en présence d'eau oxygénée et on procède à une imprégnation dite à sec, dans laquelle on remplit le volume des pores du précurseur par la solution contenant le bore. Dans le cas où l'on dépose par exemple du silicium, on utilisera, par exemple, une solution d'un composé du silicium de type silicone.

Le dépôt de bore et de silicium peut aussi être réalisé de manière simultanée en utilisant par exemple une solution contenant un sel de bore et un composé du silicium de type silicone. Ainsi, par exemple il est possible d'imprégner par une solution aqueuse de biborate d'ammonium et de silicone Rhodorsil E1P de la société Rhône Poulenc, de procéder à un séchage par exemple à 80°C, puis éventuellement d'imprégner par une solution de fluorure d'ammonium, de procéder à un séchage par exemple à 80°C, et de procéder à une calcination par exemple de façon préférée sous air en lit traversé, par exemple à 500°C pendant 4 heures.

Les catalyseurs obtenus par la présente invention sont mis en forme sous la forme de grains de différentes formes et dimensions. Ils sont utilisés en général sous la forme d'extrudés cylindriques ou polylobés tels que bilobés, trilobés, polylobés de forme droite ou torsadée, mais peuvent éventuellement être fabriqués et employés sous la forme de poudre concassée, de tablettes, d'anneaux, de billes, de roues. Ils présentent une surface spécifique mesurée par adsorption d'azote selon la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller, J. Am. Chem. Soc., vol. 60, 309-316 (1938)) supérieure à 100 m²/g, un volume poreux mesuré par porosimétrie au mercure compris entre 0,2 et 1,5 cm³/g et une distribution en taille de pores pouvant être monomodale, bimodale ou polymodale. De manière préférée les catalyseurs de la présente invention ont une distribution des pores monomodale.

Utilisation pour la transformation des coupes hydrocarbonées

Les catalyseurs ainsi obtenus sont utilisés d'une manière générale pour l'hydrocraquage en particulier de coupes hydrocarbonées de type distillats (kérosène, gazole), distillats sous vide, résidus désasphaltés ou équivalentes, les coupes pouvant être éventuellement préalablement hydrotraitées.

Les charges hydrocarbonées traitées ont des points d'ébullition initiaux d'au moins 150°C, de préférence au moins 350°C et plus avantageusement c'est une coupe bouillant entre 350 et 620°C.

Les coupes hydrocraquées avec le catalyseur de l'invention sont, de préférence, telles que au moins de 80% en volume correspond à des composés dont les points

d'ébullition sont d'au moins 320°C et de préférence entre 350 et 620 °C (c'est-à-dire correspondant à des composés contenant au moins 15 à 20 atomes de carbone). Elles contiennent généralement des hétéroatomes tels que soufre et azote. La teneur en azote est usuellement comprise entre 1 et 5000 ppm poids et la teneur en soufre entre 0,01 et 5% poids.

Les conditions de l'hydrocraquage telles que température, pression, taux de recyclage d'hydrogène, vitesse volumique horaire, pourront être très variables en fonction de la nature de la charge, de la qualité des produits désirés et des installations dont dispose le raffineur. La température est en général supérieure à 200°C et souvent comprise entre 250°C et 480°C. La pression est supérieure à 0,1 MPa et souvent supérieure à 1 MPa. Le taux de recyclage d'hydrogène est au minimum de 50 et souvent compris entre 80 et 5000 normaux litres d'hydrogène par litre de charge. La vitesse volumique horaire est comprise en général entre 0,1 et 20 volume de charge par volume de catalyseur et par heure.

Le catalyseur de la présente invention peut être employé dans divers cas de procédé d'hydrocraquage associant un ou plusieurs réacteurs en série avec séparation intermédiaire ou non, avec recyclage du résidu ou non.

Le catalyseur peut ainsi être employé par exemple les procédés en une étape, avec un ou plusieurs catalyseurs avec ou sans recyclage des gaz et du liquide ou en deux étapes avec un ou plusieurs catalyseurs avec ou sans séparation entre les deux réacteurs avec ou sans recyclage des gaz et du liquide.

Les catalyseurs de la présente invention sont de préférence soumis à un traitement de sulfuration permettant de transformer, au moins en partie, les espèces métalliques en sulfures avant leur mise en contact avec la charge à traiter. Ce traitement d'activation par sulfuration est bien connu de l'homme du métier et peut être effectué par toute méthode déjà décrite dans la littérature.

Une méthode de sulfuration classique bien connue de l'homme du métier consiste à chauffer en présence d'hydrogène sulfuré à une température comprise entre 150 et

800°C, de préférence entre 250 et 600°C, généralement dans une zone réactionnelle à lit traversé.

De préférence, le catalyseur de la présente invention peut être employé pour l'hydrocraquage de coupes (telles que celles de type distillats sous vide) fortement chargées en soufre et azote qui ont été préalablement hydrotraitées. Dans ce cas, le procédé de conversion de coupe pétrolière se déroule en deux étapes, le catalyseur selon l'invention étant utilisé dans la deuxième étape.

Le catalyseur 1 de la première étape a une fonction d'hydrotraitement et comprend une matrice de préférence à base d'alumine, et de préférence ne contenant pas de zéolithe, et au moins un métal ayant une fonction hydrogénante. Ladite matrice peut également être constituée de, ou renfermer, de la silice, de la silice-alumine, de l'oxyde de bore, de la magnésie, de la zircone, de l'oxyde de titane ou une combinaison de ces oxydes. La fonction hydro-deshydrogénante est assurée par au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII tels que le nickel et le cobalt notamment. On peut utiliser une combinaison d'au moins un métal ou composé de métal du groupe VI (notamment le molybdène ou le tungstène) et d'au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII (notamment le cobalt ou le nickel) de la classification périodique des éléments. La concentration totale en oxydes de métaux des groupes VI et VIII est comprise entre 5 et 40 % en poids et de préférence entre 7 et 30 % en poids et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique en métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est compris entre 1,25 et 20 et de préférence entre 2 et 10. De plus, ce catalyseur peut contenir du phosphore. La teneur en phosphore, exprimée en concentration en pentaoxyde de diphosphore P_2O_5 sera d'au plus 15% généralement, de préférence comprise entre 0,1 et 15 % en poids et de préférence comprise entre 0,15 et 10% en poids. Il peut également contenir du bore dans un rapport B/P = 1,02-2 (atomique), la somme des teneurs en B et P exprimée en oxydes étant de 5-15 % poids.

La première étape se déroule généralement à une température de 350-460°C, de préférence 360-450°C, une pression supérieure à 2 Mpa, de préférence supérieure à 5MPa, une vitesse volumique horaire de 0.1-5h⁻¹ et de préférence 0.2-2h⁻¹ et avec une

quantité d'hydrogène d'au moins 100NI/NI de charge, et de préférence 260-3000NI/NI de charge.

Pour l'étape de conversion avec le catalyseur selon l'invention (ou seconde étape), les températures sont en général supérieures ou égales à 230°C et souvent comprises entre 300°C et 430°C. La pression est en général supérieure à 2 MPa et de préférence supérieure à 5 MPa. La quantité d'hydrogène est au minimum de 100l/l de charge et souvent comprise entre 200 et 3000l/l d'hydrogène par litre de charge. La vitesse volumique horaire est comprise en général entre 0,15 et 10h⁻¹.

Plusieurs mode d'hydrocraquage peut-être utilisés. Dans un premier mode d'hydrocraquage la pression est modérée. Le catalyseur selon l'invention est alors employé à une température en général supérieure ou égale à 230°C ou a 300°C, généralement d'au plus 480°C, et souvent comprise entre 350°C et 450°C. La pression est en général supérieure à 2MPa et inférieure ou égale à 12 MPa. Une plage de pression modérée est particulièrement intéressante, qui est de 7,5-11 MPa, de préférence de 7,5-10 MPa ou encore 8-11MPa et avantageusement de 8,5-10 MPa. La quantité d'hydrogène est au minimum de 100 normaux litre d'hydrogène par litre de charge et souvent comprise entre 200 et 3000 normaux litre d'hydrogène par litre de charge. La vitesse volumique horaire est comprise en général entre 0,1 et 10h⁻¹.

Dans un autre mode de réalisation, le catalyseur de la présente invention peut être employé pour l'hydrocraquage dans des conditions de pression d'hydrogène élevées d'au moins 8,5 MPa, de préférence au moins 9 MPa ou au moins 10 MPa. Les coupes traitées sont par exemple de type distillats sous vide fortement chargée en soufre et azote qui ont été préalablement hydrotraitées. Dans ce cas, généralement le procédé de conversion de coupe pétrolière se déroule en deux étapes, le catalyseur selon l'invention étant utilisé dans la deuxième étape.

Pour l'étape de conversion avec le catalyseur selon l'invention, les températures sont en général supérieures ou égales à 230°C et souvent comprises entre 300°C et 430°C. La pression est en général supérieure à 8,5 MPa et de préférence supérieure à 10 MPa. La quantité d'hydrogène est au minimum de 100l/l de charge et souvent comprise

entre 200 et 3000 l/h d'hydrogène par litre de charge. La vitesse volumique horaire est comprise en général entre 0,15 et 10 h⁻¹.

On atteint alors des niveaux de conversion supérieurs à ceux obtenus dans le premier mode décrit précédemment.

- 5 Dans ces conditions, les catalyseurs de la présente invention présentent une meilleure activité en conversion et une meilleure sélectivité en distillats moyens que les catalyseurs commerciaux.

10 Le catalyseur selon l'invention est également utilisable pour l'hydrosulfuration (HDS, HDN et hydrogénation d'aromatiques notamment). La température est en général supérieure à 200°C et souvent comprise entre 280°C et 480°C. La pression est en général supérieure à 0,1 MPa et souvent supérieure à 1 MPa. La présence d'hydrogène est en général nécessaire avec un taux de recyclage d'hydrogène généralement d'au moins 80 et souvent compris entre 100 et 4000 litres d'hydrogène par litre de charge. La vitesse volumique horaire est comprise en général entre 0,1 et 20 h⁻¹.

- 15 Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple 1 : fabrication d'un catalyseur A non conforme

20 Le catalyseur A est fabriqué de la façon suivante : on utilise 20 % poids d'une zéolithe Y de paramètre cristallin égal à 2,429 nm et rapport Si/Al global de 13,6 et de rapport Si/Al de charpente de 19, que l'on mélange à 80 % poids d'alumine de type SB3 fournie par la société Condéa. La pâte malaxée est ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1,4 mm. Les extrudés sont ensuite séchés une nuit à 120°C sous air puis calcinés à 550°C sous air. Les extrudés sont imprégnés à sec, c'est à dire par remplissage du volume poreux par une solution aqueuse d'un mélange

25 d'heptamolybdate d'ammonium, de nitrate de nickel et d'acide orthophosphorique, de manière à déposer 2,2 % en poids d'oxyde de nickel NiO, 12,3 % en poids d'oxyde de molybdène MoO₃, 4,4 % en poids d'oxyde de phosphore P₂O₅ séchés une nuit à 120°C sous air et enfin calcinés sous air à 550°C. Le catalyseur final contient ainsi 16,2 % poids de zéolithe Y.

Exemple 2 : fabrication d'un catalyseur B non conforme

Le catalyseur B est fabriqué de la façon suivante : on utilise 70 % poids d'une zéolithe Y de paramètre cristallin égal à 2,429 nm et rapport Si/Al global de 13,6 et de rapport Si/Al de charpente de 19, que l'on mélange à 30 % poids d'alumine de type SB3
 5 fournie par la société Condéa. La pâte malaxée est ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1,4 mm. Les extrudés sont ensuite séchés une nuit à 120°C sous air puis calcinés à 550°C sous air. Les extrudés sont imprégnés à sec c'est à dire par remplissage du volume poreux par une solution aqueuse d'un mélange d'heptamolybdate d'ammonium, de nitrate de nickel et d'acide orthophosphorique, de
 10 manière à déposer 1,5 % en poids d'oxyde de nickel NiO, 7,3 % en poids d'oxyde de molybdène MoO₃ et 2,5 % en poids d'oxyde de phosphore P₂O₅. Les extrudés humides sont ensuite séchés une nuit à 120°C sous air et enfin calcinés sous air à 550°C. Le catalyseur final contient 62,1 % poids de zéolithe Y.

Exemple 3 : fabrication des catalyseurs C et D conformes

15 Les catalyseurs C et D sont fabriqués de la façon suivante : on prépare dans un premier temps une poudre de zéolithe Y de paramètre cristallin égal à 2,429 nm et rapport Si/Al global de 13,6 et de rapport Si/Al de charpente de 19, que l'on imprègne par une solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium de manière à déposer 2,4 % en poids de MoO₃ par rapport à la zéolithe. Sans séchage préalable, on calcine à 500°C
 20 pendant 2h sous air sec.

Pour obtenir le catalyseur C, on utilise 20 % poids de la zéolithe imprégnée de molybdène préparée ci-dessus que l'on mélange à 80 % poids d'alumine de type SB3 fournie par la société Condéa. La pâte malaxée est ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1,4 mm. Les extrudés sont ensuite séchés une nuit à 120°C sous air
 25 puis calcinés à 550°C sous air. Les extrudés sont imprégnés à sec, c'est à dire par remplissage du volume poreux par une solution aqueuse d'un mélange d'heptamolybdate d'ammonium, de nitrate de nickel et d'acide orthophosphorique, séchés une nuit à 120°C sous air et enfin calcinés sous air à 550°C. La composition de la solution d'imprégnation est calculée de manière à obtenir sur le catalyseur final 2,2
 30 % en poids d'oxyde de nickel NiO, 12,3 % en poids d'oxyde de molybdène MoO₃, 4,4 % en poids d'oxyde de phosphore P₂O₅ et 16,2 % poids de zéolithe Y.

Pour obtenir le catalyseur D, on utilise une quantité de 70 % poids de la zéolithe imprégnée de molybdène préparée ci-dessus à 30 % poids d'alumine de type SB3 fournie par la société Condéa. La pâte malaxée est ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1,4 mm. Les extrudés sont ensuite séchés une nuit à 120°C sous air puis calcinés à 550°C sous air. Les extrudés sont ensuite imprégnés à sec c'est à dire par remplissage par une solution aqueuse d'un mélange d'heptamolybdate d'ammonium, de nitrate de nickel et d'acide orthophosphorique, de manière à déposer 1,5 % en poids d'oxyde de nickel NiO, 5,0 % en poids d'oxyde de molybdène MoO₃, 2,5 % en poids d'oxyde de phosphore P₂O₅. On sèche une nuit à 120°C sous air et enfin on calcine sous air à 550°C. Compte tenu de la présence initiale de molybdène dans la zéolithe, le catalyseur contient en poids d'oxyde : 1,5 % en poids d'oxyde de nickel NiO, 7,3 % en poids d'oxyde de molybdène MoO₃, 2,5 % en poids d'oxyde de phosphore P₂O₅. Le catalyseur final contient 60,4 % poids de zéolithe Y.

Exemple 4 : Analyses des catalyseurs

Les deux catalyseurs A et C ne contenant que environ 16 % de zéolithe ont été analysés de manière à mettre en évidence la présence ou non de molybdène dans la zéolithe. La mise en évidence de la présence de molybdène dans la zéolithe alors que la phase hydrogénante déposée sur la matrice oxyde, ici l'alumine, contient beaucoup de molybdène est en effet le cas plus difficile en particulier pour les fortes teneurs en zéolithe.

La première méthode employée est la microscopie électronique à transmission équipée d'un spectromètre à dispersion d'énergie X permettant l'identification et la quantification des éléments présents dans les cristaux de la zéolithe.

Pour cela on emploie un microscope électronique à transmission, JEOL 2010R URP équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie X TRACOR lui-même équipé d'un détecteur Z-MAX30. Les extrudés de catalyseurs sont broyés finement dans un mortier. La poudre est incluse dans de la résine pour réaliser des coupes ultrafines d'épaisseur 700 Å pour les deux catalyseurs. Les coupes produites sont recueillies sur une grille en Cu recouverte d'une membrane C à trous servant de support à la préparation. Ces préparations sont séchées sous une lampe I.R. avant d'être

introduites dans le microscope électronique à transmission où elles seront soumises à un vide primaire durant quelques minutes puis à un vide secondaire durant toute l'observation. Le microscope électronique permet de parfaitement identifier les cristaux de zéolithe d'une taille d'environ 0,4 micron dispersés dans la matrice alumine. On procède ensuite à un certain nombre d'analyses locales (de 15 à 20) effectuées sur diverses zones de matrice et sur divers cristaux de zéolithes avec un faisceau sonde de 0,1 micron de diamètre. Le traitement quantitatif du signal permet d'obtenir la concentration relative en % atomique des éléments (hors oxygène).

Le tableau 1 résume les résultats obtenus pour les échantillons A et C décrits dans les exemples ci-dessus.

Tableau 1

Catalyseur	Zone analysée	Si % at.	Al % at.	Ni % at.	Mo % at.	Si/Al at./at.	Ni/Mo at./at.
A	Zéolithe	93	6,8	0,05	0	14,8	-
A	Alumine	1,6	91,4	2	4,9	0	0,4
C	Zéolithe	92,5	6,1	0,05	0,8	16,6	0,06
C	Alumine	0,3	88,9	3,7	7,1	0	0,5

On observe dans le tableau 1 que le catalyseur A contient des cristaux de zéolithe Y sans molybdène. La quantité de Ni détectée relève de l'imprécision de la mesure. Par contre dans le catalyseur C cette technique d'analyse permet de détecter sans ambiguïté la présence de molybdène dans les cristaux de zéolithe Y.

La seconde technique employée est la microsonde électronique. Quelques extrudés sont enrobés de résine puis polis jusqu'à leur diamètre et métallisés au carbone. On introduit l'échantillon dans un appareil JXM 880 pour analyser en différents points la composition locale en Al, Si, Mo et Ni.

La résolution étant de l'ordre de quelques microns cube, chaque zone analysée contient soit de la zéolithe seule, soit de l'alumine seule, soit un mélange des deux phases.

De manière à mieux démontrer la présence de molybdène dans la zéolithe Y dans le cas de l'échantillon C, on procède aux calculs suivants. Pour chaque point d'analyse on mesure la concentration, exprimée en % poids d'oxyde d'Al, Si, Mo et Ni. A partir de la concentration en oxyde d'Al et de Si et du rapport atomique Si/Al de la zéolithe, on déduit le rapport massique $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Zéolithe Y} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ en chaque point. On peut ensuite établir un diagramme reliant la concentration en Mo mesurée en fonction du rapport massique $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Zéolithe Y} + \text{Al}_2\text{O}_3)$. Pour le catalyseur A, les points de mesure ne contenant pas de zéolithe et donc pour lesquels $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Zéolithe Y} + \text{Al}_2\text{O}_3)=1$ doivent contenir environ 14 à 18% poids de MoO_3 . Inversement les points de mesure ne contenant pas de matrice et donc pour lesquels $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Zéolithe Y} + \text{Al}_2\text{O}_3)=0$ ne doivent pas contenir de MoO_3 . En regroupant toutes les mesures intermédiaires correspondant à des mélanges sur ce type de graphe, on obtient une relation linéaire entre concentration en Mo et le rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Zéolithe Y} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ passant par zéro comme le montre effectivement la figure 1. Pour le catalyseur C, les points de mesure ne contenant pas de matrice et donc pour lesquels $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Zéolithe Y} + \text{Al}_2\text{O}_3)=0$ doivent contenir du MoO_3 . Cela donne une relation linéaire entre concentration en MoO_3 et le rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Zéolithe Y} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ passant par la valeur moyenne de la concentration en MoO_3 dans la zéolithe comme le montre effectivement la figure 2.

La comparaison de la figure 1 et de la figure 2 montre clairement que l'ordonnée à l'origine indiquant la concentration en MoO_3 du catalyseur analysé est nulle pour le catalyseur A (pas de Mo dans la Y) et de environ 1,1 % dans le cas du catalyseur C (environ 1,1 % de Mo dans la Y). On note dans les figures 1 et 2 que la même procédure peut être appliquée pour le nickel et que dans les deux cas l'ordonnée à l'origine indique l'absence de nickel dans la zéolithe ce qui est effectivement le cas pour les catalyseurs A et C exemplifiés ci-dessus.

Exemple 5 : comparaison des catalyseurs en hydrocraquage d'un distillat sous vide à pression modérée.

Les catalyseurs dont les préparations sont décrites dans les exemples précédents sont utilisés dans les conditions de l'hydrocraquage à pression modérée sur une charge pétrolière dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

5	point initial	365°C
	point 10 %	430°C
	point 50 %	472°C
	point 90 %	504°C
	point final	539°C
	point d'écoulement	+ 39°C
	densité (20/4)	0,921
	Soufre (% poids)	2,38
	Azote (ppm poids)	1130

- 10 L'unité de test catalytique comprend deux réacteurs en lit fixe, à circulation ascendante de la charge ("up-flow"). Dans chacun des réacteurs, on introduit 40 ml de catalyseur. Dans le premier réacteur, celui dans lequel la charge passe en premier, on introduit le catalyseur de première étape d'hydrotraitement HTH548 vendu par la société Procatalyse comprenant un élément du groupe VI et un élément du groupe VIII
- 15 déposés sur alumine. Dans le second réacteur, celui dans lequel la charge passe en dernier, on introduit le catalyseur d'hydrocraquage (A, B, C ou D). Les deux catalyseurs subissent une étape de sulfuration in-situ avant réaction. Notons que toute méthode de sulfuration in-situ ou ex-situ est convenable. Une fois la sulfuration réalisée, la charge décrite ci-dessus peut être transformée. La pression totale est de 8,5
- 20 MPa, le débit d'hydrogène est de 500 litres d'hydrogène gazeux par litre de charge injectée, la vitesse volumique horaire est de $0,8 \text{ h}^{-1}$. Les deux réacteurs fonctionnent à la même température.

Les performances catalytiques sont exprimées par la conversion brute à 400°C (CB), par la sélectivité brute (SB) et par les conversions en hydrodésulfuration (HDS) et en hydrodéazotation (HDN). Ces performances catalytiques sont mesurées sur le

25 catalyseur après qu'une période de stabilisation, généralement au moins 48 heures, ait été respectée.

La conversion brute CB est prise égale à :

$$CB = \% \text{ pds de } 380^{\circ}\text{C}^{\text{moins}} \text{ de l'effluent}$$

30 La sélectivité brute SB est prise égale à :

$$SB = 100 * \text{poids de la fraction } (150^{\circ}\text{C}-380^{\circ}\text{C}) / \text{poids de la fraction } 380^{\circ}\text{C}^{\text{moins}} \text{ de l'effluent}$$

La conversion en hydrodésulfuration HDS est prise égale à :

$$\text{HDS} = (S_{\text{initial}} - S_{\text{effluent}}) / S_{\text{initial}} * 100 = (24600 - S_{\text{effluent}}) / 24600 * 100$$

La conversion en hydrodéazotation HDN est prise égale à :

$$\text{HDN} = (N_{\text{initial}} - N_{\text{effluent}}) / N_{\text{initial}} * 100 = (1130 - N_{\text{effluent}}) / 1130 * 100$$

- 5 Dans le tableau suivant, nous avons reporté les caractéristiques des catalyseurs et leurs performances : conversion brute CB à 400°C, sélectivité brute SB, conversion en hydrodésulfuration HDS et la conversion en hydrodéazotation HDN pour les quatre catalyseurs.

	A	B	C	D
Zéolithe (%)	16,2	62,1	16,2	60,4
NiO (%)	2,2	1,5	2,2	1,5
MoO3(%)	12,3	7,3	12,3	7,3
P2O5 (%)	4,4	2,5	4,4	2,5
MoO3 dans zéolithe (% pds dans zéolithe)	0	0	2,4	2,4
CB (% poids)	48,7	54,8	49,3	56,9
SB	80,3	72,6	82,0	79,9
HDS (%)	99,4	96,3	99,6	99,7
HDN (%)	96,6	87,1	97,8	98,9

- 10 La comparaison du catalyseur C avec le catalyseur A contenant la même quantité de zéolithe Y, de matrice oxyde, d'éléments hydro-deshydrogénant et de phosphore montre que la présence d'une phase hydrogénante contenue dans le réseau poreux de la zéolithe donne un meilleur niveau de conversion de la fraction 380°C^{plus} que le catalyseur A n'en contenant pas. La sélectivité est du même niveau alors que les
- 15 activités en HDS et en HDN est un peu augmentée. Dans le cas des catalyseurs B et D contenant une grande quantité de zéolithe on constate une très nette amélioration de la conversion, de la sélectivité et des activités HDS et HDN lorsque une fonction hydrogénante est présente dans le réseau poreux de la zéolithe. De plus, on observe qu'en comparant le catalyseur A et le catalyseur D, on obtient avec le catalyseur D une
- 20 sélectivité équivalente, c'est-à-dire une bonne sélectivité, alors que la conversion a été très nettement augmentée. Par ailleurs, les catalyseurs C et D contenant du Mo dans le

réseau poreux présentent l'avantage de donner de meilleures performances en hydrotraitement (hydrodésulfuration et hydrodézazotation).

Exemple 4 : comparaison des catalyseurs en hydrocraquage d'un distillat sous vide à pression plus élevée

- 5 Les catalyseurs dont les préparations sont décrites aux exemples précédents sont utilisés dans les conditions de l'hydrocraquage à pression élevée (12 MPa) sur une charge pétrolière dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

	point initial	277 °C
	point 10 %	381 °C
10	point 50 %	482 °C
	point 90 %	531 °C
	point final	545 °C
	point d'écoulement	+ 36 °C
	densité (20/4)	0.919
15	Soufre (% poids)	2.46
	Azote (ppm poids)	930

- L'unité de test catalytique comprend deux réacteurs en lit fixe, à circulation ascendante de la charge ("up-flow"). Dans chacun des réacteurs, on introduit 40ml de catalyseur. Dans le premier réacteur, celui dans lequel la charge passe en premier, on introduit le catalyseur « 1 » de première étape d'hydrotraitement HR360 vendu par la société Procatalyse comprenant un élément du groupe VI et un élément du groupe VIII déposés sur alumine. Dans le second réacteur, celui dans lequel la charge passe en dernier, on introduit le catalyseur « 2 » de deuxième étape c'est-à-dire le catalyseur d'hydroconversion. Les deux catalyseurs subissent une étape de sulfuration in-situ avant réaction. Notons que toute méthode de sulfuration in-situ ou ex-situ est convenable. Une fois la sulfuration réalisée, la charge décrite ci-dessus peut être transformée. La pression totale est de 12 MPa, le débit d'hydrogène est de 1000 litres d'hydrogène gazeux par litre de charge injectée, la vitesse volumique horaire globale est de 0,9h⁻¹. La température du premier réacteur est de 390°C.

Les performances catalytiques sont exprimées par la température qui permet d'atteindre un niveau de conversion brute de 70 % et par la sélectivité brute. Ces performances catalytiques sont mesurées sur le catalyseur après qu'une période de stabilisation, généralement au moins 48 heures, ait été respectée.

- 5 La conversion brute CB est prise égale à :

$CB = \% \text{ pds de } 380^{\circ}\text{C}^{\text{moins}} \text{ de l'effluent}$

La sélectivité brute SB est prise égale à :

$SB = 100 * \text{poids de la fraction } (150^{\circ}\text{C}-380^{\circ}\text{C}) / \text{poids de la fraction } 380^{\circ}\text{C}^{\text{moins}} \text{ de l'effluent}$

- 10 La température de réaction du deuxième réacteur contenant le catalyseur d'hydroconversion (A, B, C ou D) est fixée de façon à atteindre une conversion brute CB égale à 70% poids. Dans le tableau suivant, nous avons reporté la température de réaction et la sélectivité brute pour les quatre catalyseurs A, B, C et D.

	T (°C) pour 70% conversion brute	SB
A	386	65
B	366	43
C	384	67
D	365	64

- 15 L'utilisation du catalyseur B contenant une grande quantité de zéolithe Y par rapport au catalyseur A montre qu'en augmentant la quantité de zéolithe on augmente fortement l'activité du catalyseur indiquée par le niveau de température requis pour obtenir 70% de conversion de la charge mais conduit à une perte très importante de sélectivité. La présence d'une phase hydrogénante à l'intérieur du réseau poreux de la zéolithe, obtenue avec les échantillons C et D montre que l'on garde le très bon niveau de sélectivité du catalyseur A. L'échantillon D a une bien meilleure activité que le catalyseur C due à la présence d'une forte teneur en zéolithe. L'ajout d'un métal du groupe VIB au sein du réseau poreux de la zéolithe est donc particulièrement avantageux pour obtenir des catalyseurs d'hydrocraquage très actifs et très sélectifs en
- 20
- 25 distillats moyens.

The preceding examples can be repeated with similar success by substituting the generically or specifically described reactants and/or operating conditions of this invention for those used in the preceding examples. Also, the preceding specific embodiments are to be construed as merely illustrative, and not limitative of the remainder of the disclosure in any way whatsoever.

The entire disclosure of all applications, patents and publications, cited above and below, and of corresponding French application 99/08.180, are hereby incorporated by reference.

From the foregoing description, one skilled in the art can easily ascertain the essential characteristics of this invention, and without departing from the spirit and scope thereof, can make various changes and modifications of the invention to adapt it to various usages and conditions.

Cross-Reference To Related Application

This application is related to Applicants' concurrently filed application Attorney Docket No. PET 1867, entitled "CATALYSEUR CONTENANT UNE ZEOLITHE CHARGEE EN ELEMENT DU GROUPE VB ET SON UTILISATION EN HYDRORAFFINAGE ET HYDROCRAQUAGE DE COUPES HYDROCARBONEES", based on French Application 99/08.177 filed June 25, 1999.

REVENDICATIONS

- 1 - Catalyseur contenant au moins une matrice, au moins une zéolithe et au moins un élément hydro-deshydrogénant localisé au niveau de la matrice et choisi dans le groupe formé par les éléments des groupes VIB et VIII, et dans lequel la zéolithe contient dans son réseau poreux au moins un élément du groupe VIB et/ou du groupe VIII, le catalyseur comprenant en outre au moins un élément promoteur choisi dans le groupe formé par le bore, le silicium et le phosphore.
- 2 - Catalyseur selon la revendication 1, dans lequel la zéolithe est choisie dans le groupe formé par la zéolithe Y et la zéolithe bêta.
- 3 - Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la zéolithe est au moins en partie désaluminée.
- 4 - Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, comportant en outre au moins un élément du groupe VII A.
- 5 - Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, dans lequel au moins un élément du groupe VIB et au moins un élément du groupe VIII sont déposés sur le catalyseur.
- 6 - Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la matrice est choisie dans le groupe formé par l'alumine, la silice et la silice-alumine.
- 7 - Catalyseur selon l'une des revendications précédentes contenant du bore et du silicium
- 8 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 6 comprenant de l'alumine, une zéolithe Y contenant dans son réseau poreux du molybdène, et du nickel, du molybdène et du phosphore déposés sur l'alumine.

9 - Catalyseur selon l'une des revendications précédentes contenant en % poids du catalyseur final :

- 0,1 à 98,7% de zéolithe

- 1 à 99,7% de matrice

5 - au moins l'un des éléments des groupes VIB et VIII à raison de 0,1-40% d'élément du groupe VIB et/ou 0,1 à 30% d'élément du groupe VIII (% poids d'oxyde)

- au plus 20% (% poids d'oxyde) d'au moins un élément promoteur choisi dans le groupe formé par le bore, le silicium, le phosphore

- 0-20 % d'au moins un élément du groupe VIIA

10 et dans lequel la zéolithe contient dans son réseau poreux (en % poids d'oxyde dans le catalyseur) au moins un des éléments des groupes VIB et/ou VIII à raison de 0,1-10% poids d'élément du groupe VIB et/ou 0,1-10% poids d'élément du groupe VIII.

10 - Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, préparé par :

15 a) introduction dans la zéolithe d'au moins un élément du groupe VIB et/ou du groupe VIII

b) mélange avec la matrice et mise en forme pour obtenir le support;

c) introduction d'au moins un élément promoteur par imprégnation et introduction d'au moins un élément hydro-deshydrogénant dans la matrice ou sur le support par

20 l'une au moins des méthodes suivantes :

- addition d'au moins un composé dudit élément lors de la mise en forme de façon à introduire au moins une partie dudit élément,

- imprégnation du support avec au moins un composé dudit élément;

d) séchage et calcination du produit final obtenu et éventuellement séchage et/ou

25 calcination des produits obtenus à l'issue des étapes a) ou b) ou après une imprégnation.

11 - Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, préparé par :

30 a) éventuelle introduction dans la zéolithe d'au moins une partie d'au moins un élément du groupe VIII

b) mélange avec la matrice et mise en forme et calcination pour obtenir le support calciné;

- c) échange ionique sur le support calciné avec une solution d'au moins un composé du groupe VIII et introduction d'au moins un élément promoteur par imprégnation
- d) séchage et calcination du produit final obtenu et éventuellement séchage et/ou calcination des produits obtenus à l'issue des étapes a).

5

12 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9 ou obtenu par le procédé selon l'une des revendications 10 ou 11 ayant été soumis à une sulfuration pour transformer au moins en partie les espèces métalliques en sulfures.

10

13 - Utilisation du catalyseur selon l'une des revendications 1 à 12 pour la transformation de coupes hydrocarbonées.

14 - Utilisation du catalyseur selon la revendication 13 pour l'hydrocraquage ou l'hydroraffinage.

15

15 - Utilisation du catalyseur selon la revendication 14 pour l'hydrocraquage dans lequel la température est d'au moins 230°C, la pression est supérieure à 2MPa et inférieure ou égale à 12MPa, la quantité d'hydrogène est d'au moins 100 normaux litres par litres de charge, la vitesse volumique horaire est de 0,1-10h⁻¹.

16 - Utilisation du catalyseur selon la revendication 15 dans laquelle la pression est de 7,5 à 11MPa.

20

17 - Utilisation du catalyseur selon la revendication 14 pour l'hydrocraquage dans lequel la pression est d'au moins 8,5MPa, laquelle la température est d'au moins 230°C, la quantité d'hydrogène est d'au moins 100 normaux litres par litres de charge, la vitesse volumique horaire est de 0,15-10h⁻¹.

Figure 1

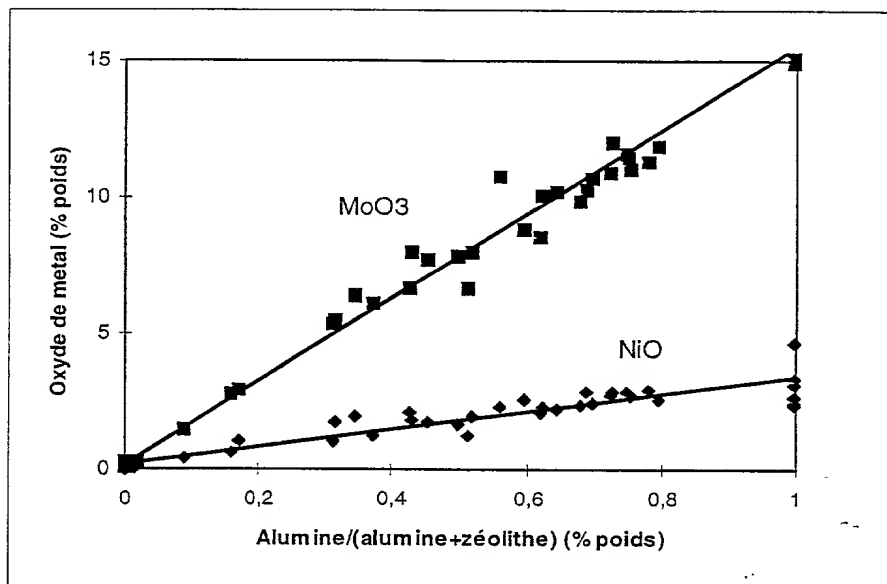


Figure 2

